

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110194

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 1 1 D 7/54  
3/34  
3/395  
3/60  
7/60C 1 1 D 7/54  
3/34  
3/395  
3/60  
7/60

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-267314

(22)出願日 平成8年(1996)10月8日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 山口 進可

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72)発明者 古川 昌和

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72)発明者 花田 美幸

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

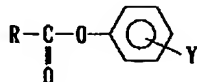
(54)【発明の名称】 漂白剤組成物

(57)【要約】

【課題】 各種繊維に対して優れた漂白力を示す漂白剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び/又は過ホウ酸塩、(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤、(c) 100 mg CaO<sub>3</sub>/g以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその水和物及び(d) 炭酸ナトリウムを、それぞれ特定範囲の量で含有する漂白剤組成物。

【化1】



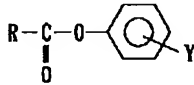
〔式中、R は炭素数8～15の直鎖アルキル基、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び／又は過ホウ酸塩 20～80重量%

(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤 0.1～15重量%

## 【化1】



〔式中、R は炭素数8～15の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕

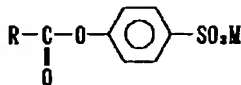
(c) 100 mg CaCO<sub>3</sub>/g以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその水和物 0.1～5重量%

(d) 炭酸ナトリウム 1～70重量%

を含有することを特徴とする漂白剤組成物。

【請求項2】 (b) 成分の漂白活性化剤が下記構造式を有することを特徴とする請求項1記載の漂白剤組成物。

## 【化2】



〔式中、R は炭素数11～15の直鎖アルキル基あり、M はナトリウム又はカリウムである。〕

【請求項3】 (c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が下記一般式(A)で表される請求項1又は2記載の漂白剤組成物。



〔式中、M は周期律表のIa族元素を表し、MeはIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。〕

【請求項4】 (c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が下記一般式(B)で表される請求項1又は2記載の漂白剤組成物。



〔式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。〕

【請求項5】 (c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩の平均粒子径が100～1000μmである請求項1～4の何れか1項記載の漂白剤組成物。

【請求項6】 (c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が造粒されている請求項1～5の何れか1項記載の漂白剤組成物。

【請求項7】 (c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩及び(d) 成分の炭酸ナトリウムが実質的に揮発分を持たない請求項1～6の何れか1項記載の漂白剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家庭用の漂白剤組成物に関するものである。詳しくは、繊維の染み汚れに対する漂白剤として、また衣料用の洗濯系に別途添加することができる漂白剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】塩素系漂白剤は使用できる繊維に制限があり、また、色、柄物には使用できず、更に独特の匂いを有していること等から、これら欠点のない酸素系漂白剤が最近著しく普及し始めている。この酸素系漂白剤としては、漂白基剤として過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムが、漂白性能および安定性の面から特に利用されている。

【0003】しかしながら、酸素系漂白剤は塩素系漂白剤に比べて漂白力が弱く、各種漂白活性化剤が併用される。代表的な漂白活性化剤としては、テトラアセチルエチレンジアミン、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、テトラアセチルグリコリルウリル、グルコースペンタアセテートなどが使用されている。また、特開昭59-22999号公報には過酸化水素および一般式

## 【0004】

## 【化3】



【0005】〔式中の、R は炭素数約5～18のアルキル基であり、しかもカルボニル炭素から延びかつカルボニル炭素を含有する最長線状アルキル鎖が6～10を有し、L はリービング基である。〕を有する漂白活性化剤からなり、過酸素漂白化合物によって生成される過酸化水素対漂白活性化剤のモル比が1.5よりも大きいことを特徴とする漂白剤が開示されている。同公報はこの漂白剤組成物は、布類にきわめて有効かつ能率の良い表面漂白を与え、それによってしみおよび汚れが布類から除去されると記載されている。しかしながら、一般的なシミ汚れに対して、その効果は不十分であった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本研究者は鋭意研究の結果、特定の漂白活性化剤と一定値以上のカルシウム交換容量をもつ結晶性アルカリ金属珪酸塩と特定構造の漂白活性化剤を併用することで、優れた漂白性能が発揮されることを見いだした。

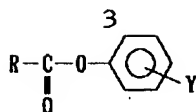
## 【0007】すなわち本発明は、

(a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び／又は過ホウ酸塩 20～80重量%

(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤 0.1～15重量%

## 【0008】

## 【化4】



【0009】〔式中、R は炭素数8～15の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕

(c) 100 mg CaCO<sub>3</sub>/g以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその水和物 0.1～5重量%

(d) 炭酸ナトリウム 1～70重量%

を含有することを特徴とする漂白剤組成物を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明において (a) 成分は水中で過酸化水素を放出する過炭酸、過ホウ酸の塩であり、好ましくは過炭酸、過ホウ酸のナトリウム塩であり、特に好ましくは過炭酸ナトリウムである。

【0011】(a) 成分の平均粒子径は100～1000μmが好ましく、特に300～500μmが好ましい。粒径が50μmに満たない粒径及び1500μm以上の粒子は、各々

(a) 成分中の10重量%未満であることが好ましい。

【0012】(a) 成分である過炭酸ナトリウムは、炭酸ナトリウムと過酸化水素とを水性媒体中で反応させ、反応生成物を分別し、それを乾燥させるという湿式製法、あるいは乾燥気流中において、炭酸ナトリウム水溶液と、過酸化水素とを噴霧して反応させ、そのまま乾燥する乾式製法などの一般的製法で得られたものを使用し得る。これらの方法で得られる過炭酸ナトリウム結晶粒子中には、種々の目的から反応時、分別後又は乾燥後に、安定剤として珪酸塩もしくはマグネシウム塩、又は重金属による分解を防ぐために有機キレート剤、リン酸塩、ポリアクリル酸塩を含有してもよい。

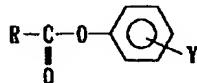
【0013】(a) 成分は本発明の組成物中に20～80重量%、好ましくは30～80重量%、特に好ましくは30～60重量%配合される。なお、一般に、過炭酸塩は13.5重量%程度、過ホウ酸塩は15重量%程度の有効酸素濃度を有する。

【0014】(a) 成分のこの範囲の配合量において十分な漂白力が得られる。

【0015】本発明に用いられる (b) 成分は下記構造

【0016】

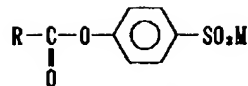
【化5】



【0017】〔式中、R は炭素数8～15の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕を有する漂白活性化剤であり、カルボキシル基もしくはスルホン基の塩としてはナトリウム、カリウムが挙げられる。(b) 成分として特に好ましい化合物は下記構造を有するものである。

【0018】

【化6】



【0019】〔式中、R は炭素数11～15、好ましくは11～13の直鎖アルキル基あり、M はナトリウム又はカリウムであり、好ましくはナトリウムである。〕

上記一般式において、R の炭素数が8未満では、汚れに対する吸着性が低くなり、十分な性能を発揮されない。またR の炭素数が16以上では、日本のような低温の洗浄条件では十分な溶解性が得られず、性能が得られない。

【0020】本発明において、(b) 成分の漂白活性化剤の配合量は0.1～15重量%であり、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%である。この範囲において良好な漂白力が得られる。

【0021】また、(b) 成分の漂白活性化剤は造粒物として配合されることが好ましく、押出し造粒により製造されるものが最も好ましい。漂白活性化造粒物を構成する成分としては、

(I) 前記構造式で示される漂白活性化剤 20～95重量%

(II) アニオン性界面活性剤 1～60重量%

(III) 1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する有機酸及び/又はその塩0.1～20重量%を含有するものが好ましい。

【0022】ここで、配合されるアニオン性界面活性剤は造粒物自体の溶解性をコントロールするために必要である。アニオン性界面活性剤 (II) の好適な例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸、オレフィンスルホン酸、アルカンスルホン酸、飽和又は不飽和脂肪酸、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、α-スルフォ脂肪酸の塩が望ましく、特に望ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸である。これらのアルキル鎖長は8～16程度が望ましい。また、アニオン性界面活性剤の配合量は、造粒物中に1～60重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0023】また、(b) 成分の造粒物中に配合される (III) 有機酸及び/又はその塩は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有するものであり、これを配合することによって造粒物が弱酸性になることで、有機過酸前駆体の安定性が向上する。

【0024】かかる有機化合物の好適な例としては、ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、等が挙げられ、好ましくはコハク酸、フマル酸、クエン酸等であり、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。特にコハク酸、クエン

酸が好ましい。有機化合物の塩(III)の配合量は、造粒物中に0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0025】更に、(b)成分の造粒物には、上記の成分(II)、(III)以外にも、分子量1000~100000のポリアクリル酸等のカルボン酸系ポリマー（一部又は全部が塩であってもよい）、バインダーとして分子量2000~20000のポリエチレングリコールまたは非イオン界面活性剤、充填剤として硫酸ナトリウム等の成分を配合してもよい。

【0026】本発明の(c)成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩は0.1重量%の水溶液(20℃)のpHが11以上のアルカリ性を示すものであり、該濃度の水溶液1リットルのpHを10以下(20℃)にするのに、0.1Nの塩酸水溶液を少なくとも5ml以上を要する緩衝性を有するものである。

【0027】(c)成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩としては、特に、下記一般式(A)、(B)で表される組成を有するものが好ましい。



〔式中、Mは周期律表のIa族元素を表し、Meは周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。〕



〔式中、Mはアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。〕

【0028】まず、前記①の一般式(A)で表される結晶性珪酸塩について説明する。

【0029】一般式(A)において、Mは周期律表のIa族元素から選ばれ、Ia族元素としては、Na、K等が挙げられる。これらは単独で或いは例えばNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oとが混合してM<sub>2</sub>O成分を構成してもよい。

【0030】Meは周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれ、例えばMg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくはMg、Caである。また、これらは単独で或いは2種以上混合していてもよく、例えばMgO、CaO等が混合してMe<sub>n</sub>O<sub>n</sub>成分を構成していてもよい。

【0031】また、一般式(A)において、 $y/x$ は0.5~2.6であり、好ましくは1.5~2.2である。 $y/x$ が0.5未満では耐水溶性が不十分であり、ケーキング性、溶解性、洗剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす。また、 $y/x$ が2.6を超えると、アルカリ能が低くなり、アルカリ剤として不十分となり、且つイオン交換能も低くなり、イオン交換体としても不十分である。また、一般式(A)において、 $z/x$ は0.01~1.0であり、好ましくは0.02~0.9である。 $z/x$ が0.01未満で

は耐水溶性が不十分であり、 $z/x$ が1.0を超えるとイオン交換能も低くなり、イオン交換体として不十分である。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記の $y/x$ 比、 $z/x$ 比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。なお、前記のように $x(\text{M}_2\text{O})$ が例えば $x'(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x''(\text{K}_2\text{O})$ となる場合は、 $x$ は $x' + x''$ となる。このような関係は、 $z(\text{Me}_n\text{O}_n)$ 成分が2種以上のものからなる場合における $z$ においても同様である。また、 $n/m$ は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には0.5、1.0、1.5、2.0の値から選ばれる。

【0032】一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、M<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Me<sub>n</sub>O<sub>n</sub>の三成分よりなっている。従って、一般式(A)で表される結晶性珪酸塩を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が適宜用いられる。例えば、M<sub>2</sub>O成分、Me<sub>n</sub>O<sub>n</sub>成分としては、各々の当該元素の単独或いは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には、例えばM<sub>2</sub>O成分の原料としては、NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等が、Me<sub>n</sub>O<sub>n</sub>成分の原料としては、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、ドロマイト等が挙げられる。SiO<sub>2</sub>成分としてはケイ石、カオリン、タルク、溶融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

【0033】一般式(A)で表される結晶性珪酸塩の調製方法は、目的とする結晶性珪酸塩の $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値となるように所定の量比で上記原料成分を混合し、通常300~1500℃、好ましくは500~1000℃、更に好ましくは600~900℃の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が300℃未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、また1500℃を超えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常0.1~24時間である。このような焼成は通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行なうことができる。

【0034】このようにして得られた一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、0.1重量%水分散液において11以上のpHを示し、該分散液1リットルをpH10以下にするのに0.1Nの塩酸水溶液を5ml以上要する優れたアルカリ能とアルカリ緩衝効果を示す。炭酸ソーダや炭酸カリウムと比較してもアルカリ緩衝効果が優れるものである。

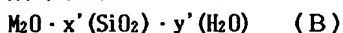
【0035】一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、イオン交換容量として、少なくとも100CaCO<sub>3</sub>mg/g以上、好ましくは200~600CaCO<sub>3</sub>mg/gを有するものであり、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

【0036】一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、前記のようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

【0037】一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、その平均粒径が0.1~100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは1~60 $\mu\text{m}$ である。平均粒径が100 $\mu\text{m}$ を超えると、イオン交換の発現速度が遅くなる傾向があり、洗浄性の低下を招く。また、0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると比表面積の増大により吸湿性並びに吸 $\text{CO}_2$ 性が増大し、品質の劣化が著しくなる傾向がある。なお、ここでいう平均粒径とは、粒度分布のメジアン径である。

【0038】このような平均粒径及び粒度分布を有する結晶性珪酸塩は、振動ミル、ハンマーミル、ボールミル、ローラーミル等の粉砕機を用い、粉砕することによって調製することができる。例えば、HB-0型振動ミル(中央化工機(株)製)にて粉砕することにより、容易に得ることができる。

【0039】次に前記②の一般式(B)で表される結晶性珪酸塩について説明する。この結晶性珪酸塩は、一般式(B)



[式中、Mはアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。]で表されるものであるが、一般式(B)中の $x'$ 、 $y'$ が $1.7 \leq x' \leq 2.2$ 且つ $y' = 0$ のものが好ましく、陽イオン交換能が100~400 $\text{CaCO}_3$  mg/gのものが使用でき、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。一般式(B)で表される結晶性珪酸塩は、このようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

【0040】一般式(B)で表される結晶性珪酸塩は、特開昭60-227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを200~1000℃で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えばPhys. Chem. Glasses, 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。また、一般式(B)で表される結晶性珪酸塩は、例えば、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。本発明において、一般式(B)で表される結晶性珪酸塩は、一般式(A)で表される結晶性珪酸塩と同様に、平均粒径が0.1~100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは1~60 $\mu\text{m}$ である。

【0041】本発明において、前記一般式(A)で表される結晶性珪酸塩、前記一般式(B)で表される結晶性珪酸塩は、それぞれ単独あるいは2種以上を用いることができる。

【0042】なお、上記の結晶性珪酸塩のイオン交換容量は、次のようにして測定されたものである。試料0.1gを精秤し、塩化カルシウム水溶液(濃度は $\text{CaCO}_3$ として500ppm)100ml中に加え、25℃で60分間攪拌した後、孔サイズ0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(アドバンテ

ック社、ニトロセルロース製)を用いて濾過を行い、その濾液10ml中に含まれるCa量をEDTA滴定により測定する。その値より試料のカルシウムイオン交換容量(カチオン交換容量)を求める。

【0043】本発明の(c)成分である結晶性アルカリ金属珪酸塩の平均粒子径は好ましくは100~1000 $\mu\text{m}$ 、特に好ましく300~800 $\mu\text{m}$ である。これらの粒径にするために、1~50 $\mu\text{m}$ の結晶性アルカリ金属珪酸塩を造粒物したものをを用いることが溶け残りを防ぐために好ましく、造粒するために、水分、界面活性剤、ポリエチレングリコール及びカルボキシメチルセルロース等のポリマー並びに水ガラス等をバインダーとして用いることがもっとも好ましい。造粒機としては、ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー及びローラーコンパクターが挙げられる。なお本発明の結晶性アルカリ金属珪酸塩は実質的に揮発分を含まないものをを用いることが安定性の上で好ましい。本発明において、実質的に揮発分を含まないとは200℃、1時間の保存時における重量変化が1重量%以下であることを指す。

【0044】本発明における結晶性アルカリ金属珪酸塩(c)の配合量は0.1~5重量%の範囲であり、好ましくは0.1~4重量%、最も好ましくは1~3重量%である。結晶性アルカリ金属珪酸塩造粒物中の結晶性アルカリ金属珪酸塩の含有量は、80~100重量%であることが好ましく、その他成分としては上記バインダーの他に硫酸ナトリウム等の充填剤やその他アルカリ剤等を配合してもよい。

【0045】また本発明に用いられる(d)成分の炭酸ナトリウムは、通常デンス灰と呼ばれているものをを用いるのが好ましく、また特開昭59-190216号公報に記載された製造方法にて調製されたものをを用いてもよい。本発明に使用する炭酸ナトリウムは、(c)成分同様、揮発分を実質的に含まないものをを用いることが好ましい。炭酸ナトリウムは本発明の組成物中に1~70重量%、好ましくは30~60重量%配合される。

【0046】

【発明の実施の形態】本発明の漂白剤組成物は上記

(a)~(d)成分を必須成分として含有するが、これら以外にも通常洗浄剤に配合できる成分を配合することができる。特に、酵素粒子を配合することが好ましく、例えばプロテアーゼである「サビナーゼ」(ノボノルディスク社)及び「API-21」(昭和電工)、リパーゼである「リボラーゼ」(ノボノルディスク社)、セルラーゼである「セルザイム」(ノボノルディスク社)もしくは「ターマミル」(ノボノルディスク社)、等を挙げることができる。また過酸化水素の分解を抑制するために重金属を補足可能なポリカルボン酸、ポリアクリル酸系のポリマー及び有機リン化合物の有機ビルダーを配合することが好ましい。もちろん香料を配合する場合は、香料を構成している成分は漂白剤に対して安定な物質を選択

することが好ましい。その他必要により、p-トルエン  
スルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウ  
ム、アルケニルコハク酸ナトリウム及び尿素等の可溶化  
剤、粘土等の懸濁剤、研磨剤、顔料、染料等の任意の成  
分を配合することができる。

## 【0047】

【実施例】以下実施例により本発明をより詳細に説明す  
るが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな  
い。

## 【0048】実施例1

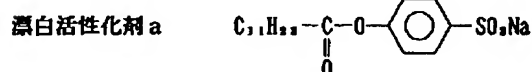
## (1) 漂白活性化剤の合成

## 合成例①&lt;漂白活性化剤aの合成&gt;

予め脱水を行ったp-フェノールスルホン酸ナトリウム  
100g (0.46mol) をジメチルホルムアミド(DMF)300g中  
に分散させ、メカニカルスターラーで攪拌しながらラウ  
リン酸クロリドを50℃、30分かけて滴下し、滴下終了  
後、3時間熟成反応を行う。DMFを減圧下(0.5~1mmHg)、100℃で留去し、アセトン洗浄後、水/アセトン  
(1/1・モル比)溶媒中で再結晶を行い、下記構造の  
漂白活性化剤aを得た(収率85%)。

## 【0049】

## 【化7】

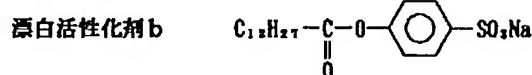


## 【0050】合成例②&lt;漂白活性化剤bの合成&gt;

合成例①において、ラウリン酸クロリドに替えてミリス  
チン酸クロリドを使用し、それ以外は同様にして下記構  
造の漂白活性化剤bを得た(収率75%)。

## 【0051】

## 【化8】

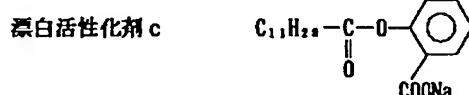


## 【0052】合成例③&lt;漂白活性化剤cの合成&gt;

合成例①において、p-フェノールスルホン酸ナトリウ  
ムに替えてo-フェノールカルボン酸ナトリウム脱水和  
物を使用し、それ以外は同様にして下記構造の漂白活性  
化剤cを得た(収率50%)。

## 【0053】

## 【化9】



## 【0054】合成例④&lt;漂白活性化剤dの合成&gt;

合成例①において、ラウリン酸クロリドに替えてオクタ  
ン酸クロリドを使用し、それ以外は同様にして下記構造  
の漂白活性化剤dを得た(収率85%)。

## 【0055】

## 【化10】



## 10 【0056】(2) 漂白活性化剤の造粒

試験 No. 1~14、18、19についてはハイスピードミキサ  
ー〔深江工業(株)製〕に漂白活性化剤a~cを70重量  
部、アルキル(直鎖、炭素数12、13、14)ベンゼンスル  
ホン酸ナトリウム10重量部、アルキル(直鎖、炭素数12  
~16)硫酸ナトリウム8重量部及びコハク酸2重量部を  
加え、混合、昇温し、平均分子量6000のポリエチレン  
グリコール10重量部を添加し、ジャケット温度が70℃にな  
った時点で押出し造粒機(不二パウダル社製、ベレッタ  
ーブル)によって、孔径800μmのスクリーンを通して  
20 押出し、圧密成形を行った。押出した造粒物は振動冷却  
機(不二パウダル社製、パイプロ・フロードライヤー)  
にて冷却し、整粒機(不二パウダル社製、ナイフカッタ  
ー)にて粉砕した。得られた解砕物を分級機(徳寿製作  
所、寿型振動ふるい)により分級し粒子径400±100μ  
mに整えた。試験 No. 15、16、17についても配合比率以  
外は上記と同様にして造粒を行った。

## 【0057】(3) 結晶性アルカリ金属珪酸塩の調製

2号珪酸ナトリウム(SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2.5)1000重量部に  
水酸化ナトリウム55.9重量部及び水酸化カリウム8.5重  
量部を加え、ホモミキサーにより攪拌を行い、水酸化ナ  
トリウム、水酸化カリウムを溶解した。ここに、微分散  
した無水炭酸カルシウム5.23重量部及び硝酸マグネシウ  
ム6水塩0.13重量部を加え、ホモミキサーを用いて攪拌  
した。混合物をニッケル製るつぼに適量とり、700℃の  
温度で空気中1時間焼成し、冷却後得られた焼成体を粉  
砕して、本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩A  
を得た。これと同様にして、表1に示す組成の結晶性ア  
ルカリ金属ケイ酸塩B~Fを得た。

## 【0058】

## 40 【表1】

1 1		一般式 (A) 中の構造							1 2
		M <sub>2</sub> O	K/Na	y/x	Me <sub>2</sub> O	z/x	Mg/Ca	w	付交換容量 (mgCaCO <sub>3</sub> /g)
結晶性 アルカリ 金属 珪酸塩	A	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	0.03	1.8	CaO, MgO	0.02	0.01	0	305
	B	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	2.50	1.6	CaO, MgO	0.10	1.25	0	311
	C	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	0.75	1.7	CaO, MgO	0.50	0.03	0	345
	D	Na <sub>2</sub> O	—	1.5	CaO	0.2	—	0	303
	E	K <sub>2</sub> O	—	1	CaO	0.1	—	0	450
	F	Na <sub>2</sub> O	—	1	CaO	4.1	—	0	85

【0059】(4) 結晶性アルカリ金属珪酸塩の造粒  
結晶性アルカリ金属珪酸塩をバインダーとして水を用いローラーコンパクターにておよそ400 μmの粒子に造粒した後、乾燥したものをを用いた。得られた造粒物の200℃、1時間保存時の重量変化は1重量%以内であった。

【0060】(5) 漂白剤組成物の調製  
上記で得られた漂白活性化剤造粒物、結晶性アルカリ金属珪酸塩造粒物、炭酸ナトリウム及び酵素を表2～4に示された配合比でドライブレンドした後、更に粉末状のポリアクリル酸ナトリウム、ソカランCP-5〔アクリル酸-マレイン酸共重合体、平均分子量70000、BASF社製〕を添加し、粒子が崩れないように攪拌することで漂白剤組成物を得る。なお、過炭酸ナトリウムは平均粒子径が350 μmのものを使用し、粒径125 μm以下及び700 μm以上の粒子を除去したものを用いた。また炭酸ナトリウムは重灰を使用した〔平均粒子径350 μm (JIS Z8801)、嵩密度 1.1g/ml〕。尚、表2～4中、試験N o. に○をつけたものは比較品である。

\* 【0061】(6) 試験布の調製方法

市販のケチャップ 200gを細かい目のふるいでろ過する。ろ過したケチャップはケチャップ 100gに対して交換水50gを加え、良く攪拌する。予め前処理を施した木綿布(金巾2003布、洗濯機にて流水濯ぎ5回)を10cm×10cmに切り、1枚の木綿布にろ過・希釈したケチャップ 1gをのせ、均一になるようによく延ばす。その布を1日乾燥させる。

【0062】(7) 洗浄漂白実験

表2～4に示した組成の洗浄剤組成物を調製し、0.5%の濃度の漂白浴を作成する。この際温度は35℃一定で評価を行う。漂白浴に、先ほどのケチャップ汚染布を各5枚ずつ入れ、5分おきに良くかき混ぜる。漂白時間は1時間とする。1時間後、汚染布を取り出し、流水にて1分間濯ぎ、プレス乾燥を行う。その後下記の式にて、洗浄漂白率を算出した。結果を表2～4に示す。

【0063】

\* 30 【数1】

$$\text{漂白洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の布の反射率} - \text{洗浄前の汚染布の反射率}}{\text{前処理後の布の反射率} - \text{洗浄前の汚染布の反射率}} \times 100$$

【0064】反射率は自記色彩計(島津製作所製)にて波長460nmにて測定。

※ 【0065】

※ 【表2】

13

14

試験 №		1	2	3	4	5	⑥	7
配 合 成 分 (重量%)	過炭酸ナトリウム		40	40	40	40	40	40
	結晶性アルカリ金属珪酸塩	A	3					
		B		3				
		C			3			
		D				3		
		E					3	
		F						3
		SKS-6 <sup>*1</sup>						3
	漂白活性化剤	a	7	7	7	7	7	7
		b						
		c						
		d						
		e <sup>*2</sup>						
	コハク酸		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	7対4ベンゼンスルホン酸Na <sup>*3</sup>		1	1	1	1	1	1
	PEG <sup>*4</sup>		1	1	1	1	1	1
	7対4硫酸Na <sup>*5</sup>		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム		10%	10%	10%	10%	10%	10%
	ポリアクリル酸Na		1	1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 <sup>*6</sup>		1	1	1	1	1	1
	酵素 <sup>*7</sup>		1	1	1	1	1	1
	計		100	100	100	100	100	100
	洗 浄 率 (%)		65	59	62	68	62	62

【0066】

\* \* 【表3】



15

16

試 験 №			8	9	⑩	⑪	12	13	14
配 合 成 分  (重量%)	過炭酸ナトリウム		40	40	40	40	40	40	40
	結晶性 アルカリ金属珪酸塩	A							
		B							
		C							
		D							
		E							
		F							
	SKS-6 **		3	3	3	3	0.1	5	0
	漂白活性化剤	a					7	7	7
		b	7						
		c		7					
		d			7				
		e **				7			
	コハク酸		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	7-トリカベン スルホン酸Na **		1	1	1	1	1	1	1
	PEG **		1	1	1	1	1	1	1
	7-トリカベン スルホン酸Na **		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム		所収	所収	所収	所収	所収	所収	所収
	ポリアクリル酸Na		1	1	1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 **		1	1	1	1	1	1	1
	酵 素 **		1	1	1	1	1	1	1
	計		100	100	100	100	100	100	100
	洗 浄 率 (%)		67	63	38	34	55	72	28

【0067】

\* \* 【表4】

試 験 №			15	16	17	18	19
配 合 成 分  (重量%)	過炭酸ナトリウム		40	40	40	1	60
	結晶性 アルカリ金属硫酸塩	A					
		B					
		C					
		D					
		E					
		F					
		SKS-6 *1	3	3	3	3	3
	漂白活性化剤	a	1	0	10	7	7
		b					
		c					
		d					
		e **					
	コハク酸		0.1	0.2	0.1		
	アクリル酸Na **		0.5	8	1	1	1
	PEG **		0.2	1	1	1	1
	アクリル酸Na **		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム		10%	10%	10%	10%	10%
	ポリアクリル酸Na		1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 **		1	1	1	1	1
	酵 素 *7		1	1	1	1	1
	計		100	100	100	100	100
	洗 浄 率 (%)		55	27	68	24	68

## 【0068】(注)

\* 1 : 一般式  $M_2O \cdot 2SiO_2$  で示される  $\delta$  相の層状ケイ酸ナトリウム、イオン交換容量224 CaCl<sub>2</sub> mg/g、ヘキスト社の商品名

\* 2 : TAED (テトラアセチルエチレンジアミン)

\* 3 : アルキル (直鎖、炭素数12、13、14) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

\*\* 4 : 平均分子量6000

\* 5 : アルキル (直鎖、炭素数12~16) 硫酸ナトリウム

\* 6 : アクリル酸-マレイン酸共重合体、平均分子量7000、BASF社製

\* 7 : プロテアーゼとしてサビナーゼ12.0TW (ノボルディスク社製) とアミラーゼとしてターマミル 60T (ノボルディスク社製) を1:1で混合したもの

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

//(C11D 3/60

3:39

3:20

3:08

3:10)

(C11D 7/60

7:18

7:26

7:34

7:14

7:12)

(72)発明者 青柳 宗郎  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72)発明者 山田 浩之  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):****(19) 【発行国】**

日本国特許庁 ( J P )

**(19)[ISSUING COUNTRY]**

Japan Patent Office (JP)

**(12) 【公報種別】**

公開特許公報 ( A )

**(12)[GAZETTE CATEGORY]**

Laid-open Kokai Patent (A)

**(11) 【公開番号】**

特開平 1 0 - 1 1 0 1 9 4

**(11)[KOKAI NUMBER]**Unexamined Japanese Patent Heisei  
10-110194**(43) 【公開日】**平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 4 月 2  
8 日**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

April 28, Heisei 10 (1998. 4.28)

**(54) 【発明の名称】**

漂白剤組成物

**(54)[TITLE of the Invention]**

Bleaching agent composition

**(51) 【国際特許分類第 6 版】**

C11D 7/54

3/34

3/395

3/60

7/60

// (C11D 3/60

3:39

3:20

3:08

3:10 )

(C11D 7/60

7:18

7:26

7:34

**(51)[IPC Int. Cl. 6]**

C11D 7/54

3/34

3/395

3/60

7/60

// (C11D 3/60

3:39

3:20

3:08

3:10 )

(C11D 7/60

7:18

7:26

7:34

7:14

7:14

7:12 )

7:12 )

**【 F I 】**

C11D 7/54

3/34

3/395

3/60

7/60

**[FI]**

C11D 7/54

3/34

3/395

3/60

7/60

**【審査請求】** 未請求**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No**【請求項の数】** 7**[NUMBER OF CLAIMS]** 7**【出願形態】** O L**[FORM of APPLICATION]** Electronic**【全頁数】** 1 1**[NUMBER OF PAGES]** 11**(21) 【出願番号】**

特願平 8 - 2 6 7 3 1 4

**(21)[APPLICATION NUMBER]**

Japanese Patent Application Heisei 8-267314

**(22) 【出願日】**平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 0 月 8  
日**(22)[DATE OF FILING]**

October 8, Heisei 8 (1996. 10.8)

**(71) 【出願人】****(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]****【識別番号】**

0 0 0 0 0 0 9 1 8

**[ID CODE]**

000000918

**【氏名又は名称】** 花王株式会  
社**[NAME OR APPELLATION]** Kao Corp.**【住所又は居所】**東京都中央区日本橋茅場町 1 丁  
目 1 4 番 1 0 号**[ADDRESS or DOMICILE]**

**(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】****[NAME OR APPELLATION]**

山口 進可

Yukiyoshi Yamaguchi

**【住所又は居所】****[ADDRESS or DOMICILE]**和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4  
花王株式会社研究所内**(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】****[NAME OR APPELLATION]**

古川 昌和

Masakazu Furukawa

**【住所又は居所】****[ADDRESS or DOMICILE]**和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4  
花王株式会社研究所内**(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】****[NAME OR APPELLATION]**

花田 美幸

Miyuki Hanada

**【住所又は居所】****[ADDRESS or DOMICILE]**和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4  
花王株式会社研究所内**(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】****[NAME OR APPELLATION]**

青柳 宗郎

Muneo Aoyagi

**【住所又は居所】****[ADDRESS or DOMICILE]**和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4  
花王株式会社研究所内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

山田 浩之

Hiroyuki Yamada

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4  
花王株式会社研究所内

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

古谷 馨 (外 3 名)

Kaoru Furuya (et al.)

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

【課題】

[SUBJECT of the Invention]

各種繊維に対して優れた漂白力を示す漂白剤組成物を提供する。

The bleaching agent composition which shows excellent bleaching power to various fibers is provided.

【解決手段】

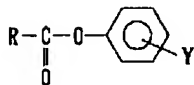
[PROBLEM to be solved]

(a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び／又は過ホウ酸塩、(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤、(c) 100 mg  $\text{CaCO}_3$  / g 以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその水和物及び (d) 炭酸ナトリウムを、それぞれ特定範囲の量で含有する漂白剤組成物。

(a) The percarbonate and/or perborate which discharge a hydrogen peroxide in water, (b) The bleaching activator expressed with following structural formula, (c) The crystalline alkali-metal silicate or its hydrate which has an ion exchange capacity more than 100 mg  $\text{CaCO}_3$ /g, (d) The bleaching agent composition which contains sodium carbonate by the amount of a specific range, respectively.

## 【化 1】

## [FORMULA 1]



〔式中、R は炭素数 8～15 の直鎖アルキル基、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕

[In the Formula, R is a C8-C15 straight alkyl group, Y is a carboxyl group, sulfone group, or their salts.]

## 【特許請求の範囲】

## [CLAIMS]

## 【請求項 1】

## [CLAIM 1]

(a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び／又は過ホウ酸塩 20～80 重量%

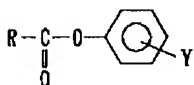
(a) The percarbonate and/or perborate which discharge a hydrogen peroxide in water 20 to 80 weight%

(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤 0.1 ～15 重量%

(b) Bleaching activator expressed with following Structural formula 0.1 to 15 weight%

## 【化 1】

## [FORMULA 1]



〔式中、R は炭素数 8～15 の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕

[In the Formula, R is a C8-C15 straight alkyl group. Y is a carboxyl group, sulfone group, or their salts.]

(c) 100 mg CaCO<sub>3</sub>/g 以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその

(c) The crystalline alkali-metal silicate which has the ion exchange capacity more than 100 mg CaCO<sub>3</sub>/g, or its hydrate 0.1 to 5 weight%



水和物 0.1～5 重量%

(d) 炭酸ナトリウム 1～70 重量%

を含有することを特徴とする漂白剤組成物。

(d) Sodium carbonate 1 to 70 weight%

These are contained.

The bleaching agent composition characterized by the above-mentioned.

**【請求項 2】**

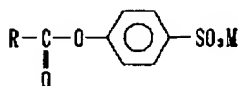
(b) 成分の漂白活性化剤が下記構造式を有することを特徴とする請求項 1 記載の漂白剤組成物。

**[CLAIM 2]**

The bleaching agent composition of Claim 1 wherein the bleaching activator of a (b) component has the following structural formula.

**【化 2】**

**[FORMULA 2]**

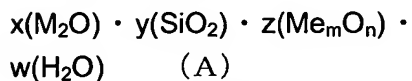


〔式中、R は炭素数 11～15 の直鎖アルキル基あり、M はナトリウム又はカリウムである。〕

[In the Formula, R is a C11-C15 linear alkyl group. M is sodium or potassium.]

**【請求項 3】**

(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が下記一般式 (A) で表される請求項 1 又は 2 記載の漂白剤組成物。



〔式中、M は周期律表の Ia 族元素を表し、Me は IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、

**[CLAIM 3]**

The bleaching agent composition of Claim 1 or 2 by which the crystalline alkali-metal silicate of a (c) component is expressed with following-general-formula (A).



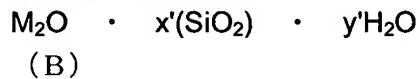
[In the Formula, M expresses a Ia group element of the periodic table

Me is 1 type or a combination of 2 or more types chosen from a IIa group element, a IIb group element, a IIIa group element, a IVa group element, or VIII group element,  $y/x = 0.5 \sim 2.6$ ,  $z/x = 0.01 \sim 1.0$ ,  $w = 0 \sim 20$ , and  $n/m = 0.5 \sim 2.0$ .]

$z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$  である。]

**【請求項 4】**

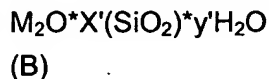
(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が下記一般式 (B) で表される請求項 1 又は 2 記載の漂白剤組成物。



[式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$  である。]

**[CLAIM 4]**

The bleaching agent composition of Claim 1 or 22 by which the crystalline alkali-metal silicate of a (c) component is expressed with following-general-formula (B).



[In the Formula, M expresses an alkali metal,  $x' = 1.5-4.0$  and  $y' = 0-20$ .]

**【請求項 5】**

(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩の平均粒子径が  $100 \sim 1000 \mu m$  である請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の漂白剤組成物。

**[CLAIM 5]**

The bleaching agent composition in any one of Claim 1-4 which is 100 to 1000 micrometer of average particle diameter of the crystalline alkali-metal silicate of a (c) component.

**【請求項 6】**

(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩が造粒されている請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の漂白剤組成物。

**[CLAIM 6]**

The bleaching agent composition in any one of Claim 1-5 which granulates the crystalline alkali-metal silicate of a (c) component.

**【請求項 7】**

(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩及び (d) 成分の炭酸ナトリウムが実質的に揮発分を持たない請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の漂白剤組成物。

**[CLAIM 7]**

The bleaching agent composition in any one of Claim 1-6 in which the crystalline alkali-metal silicate of a (c) component and the sodium carbonate of a (d) component do not have a volatile matter substantially.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION of the**

**INVENTION]****【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、家庭用の漂白剤組成物に関するものである。詳しくは、繊維の染み汚れに対する漂白剤として、また衣料用の洗濯系に別途添加することができる漂白剤組成物に関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

塩素系漂白剤は使用できる繊維に制限があり、また、色、柄物には使用できず、更に独特の匂いを有していること等から、これら欠点のない酸素系漂白剤が最近著しく普及し始めている。この酸素系漂白剤としては、漂白基剤として過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムが、漂白性能および安定性の面から特に利用されている。

**【 0 0 0 3 】**

しかしながら、酸素系漂白剤は塩素系漂白剤に比べて漂白力が弱く、各種漂白活性化剤が併用される。代表的な漂白活性化剤としては、テトラアセチルエチレンジアミン、アセトキシベン

**[0001]****[TECHNICAL FIELD of the Invention]**

This invention relates to a bleaching agent composition for home use.

Particularly, it is related with the bleaching agent composition which can be separately added to the wash group for garments as a bleaching agent with respect to the stain of fiber.

**[0002]****[PRIOR ART and PROBLEM to be solved]**

A chlorine bleach has a limit in the fiber which can be used.

Moreover, it cannot be used for a color and a figured cloth.

Since it has the further peculiar smell, an oxygen-based bleaching agent without these faults are beginning to prevail remarkably recently.

In particular as this oxygen-based bleaching agent, the sodium percarbonate and the sodium perborate are utilized from bleaching ability and a stable surface as a bleaching base.

**[0003]**

However, an oxygen-based bleaching agent has weak bleaching power compared with a chlorine bleach, and various bleaching activators are used together.

As a typical bleaching activator, tetra acetyl ethylenediamine, an acetoxyl benzenesulfonate,

ゼンスルホン酸塩、テトラアセチルグリコリルウリル、グルコースペンタアセテートなどが使用されている。また、特開昭 59-22999 号公報には過酸化水素および一般式

the tetra acetyl glycolyl, a glucose penta acetate, etc. are used. Moreover, in Unexamined-Japanese-Patent No. 59-22999, it is made of a bleaching activator comprising a hydrogen peroxide and General formula

【 0 0 0 4 】

[0004]

【化 3】

[FORMULA 3]



【 0 0 0 5 】

[0005]

[式中の、R は炭素数約 5～18 のアルキル基であり、しかもカルボニル炭素から延びかつカルボニル炭素を含有する最長線状アルキル鎖が 6～10 を有し、L はリービング基である。]を有する漂白活性化剤からなり、過酸素漂白化合物によって生成される過酸化水素対漂白活性化剤のモル比が 1.5 よりも大きいことを特徴とする漂白剤が開示されている。同公報はこの漂白組成物は、布類にきわめて有効かつ能率の良い表面漂白を与え、それによってしみおよび汚れが布類から除去されると記載されている。しかしながら、一般的な

[In the formula, R is the alkyl group of carbon number about 5 - 18. And it has the longest linear alkyl chain 6-10 which is prolonged from a carbonyl carbon and contains a carbonyl carbon, L is a leaving group. ]

The molar ratio of the hydrogen-peroxide pair bleaching activator generated with a fault oxygen-bleaching compound is larger than 1.5. The bleaching agent characterized by the above-mentioned is disclosed.

This gazette is described that surface bleaching with very sufficient effectiveness and efficiency is given to cloth, and, as for this bleaching composition, a stain and a stain are removed by it from cloth.

However, the effect was inadequate to the common liver-spots stain.

シミ汚れに対して、その効果は  
不十分であった。

【0006】

[0006]

## 【課題を解決するための手段】

そこで、本研究者は鋭意研究の結果、特定の漂白活性化剤と一定値以上のカルシウム交換容量をもつ結晶性アルカリ金属珪酸塩と特定構造の漂白活性化剤を併用することで、優れた漂白性能が発揮されることを見いだした。

## [MEANS to solve the Problem]

Then, this researcher used together a specific bleaching activator, a crystalline alkali-metal silicate with the calcium exchange capacity beyond a steady value, and the bleaching activator of the specific structure as a result of research earnestly, and it found out that the outstanding bleaching ability was demonstrated.

【0007】

[0007]

すなわち本発明は、

(a) 水中で過酸化水素を放出する過炭酸塩及び／又は過ホウ酸塩 20～80 重量%

(b) 下記構造式で表される漂白活性化剤 0.1 ～15 重量%

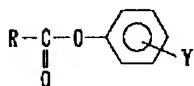
That is, this invention, (a) The percarbonate and/or 20 to 80 weight% of perborates which discharge a hydrogen peroxide in the water  
(b) 0.1 to 15 weight% of bleaching activators expressed with following Structural formula

【0008】

[0008]

【化4】

[FORMULA 4]



【0009】

[0009]

〔式中、R は炭素数8～15の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン

[In the Formula, R is a C8-C15 straight alkyl group. Y is a carboxyl group, sulfone groups, or these salts.]

基又はこれらの塩である。]

(c) 100 mg  $\text{CaCO}_3$ /g 以上のイオン交換容量を有する結晶性アルカリ金属珪酸塩又はその水和物 0.1~5 重量%

(d) 炭酸ナトリウム 1~70 重量%

を含有することを特徴とする漂白剤組成物を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0010】

本発明において (a) 成分は水中で過酸化水素を放出する過炭酸、過ホウ酸の塩であり、好ましくは過炭酸、過ホウ酸のナトリウム塩であり、特に好ましくは過炭酸ナトリウムである。

#### 【0011】

(a) 成分の平均粒子径は 100 ~ 1000  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に 300 ~ 500  $\mu\text{m}$  が好ましい。粒径が 50  $\mu\text{m}$  に満たない粒径及び 1500  $\mu\text{m}$  以上の粒子は、各々 (a) 成分中の 10 重量%未満であることが好ましい。

#### 【0012】

(a) 成分である過炭酸ナトリウムは、炭酸ナトリウムと過酸化水素とを水性媒体中で反応させ、反応生成物を濾別し、それ

The crystalline alkali-metal silicate which has the ion exchange capacity more than (c) 100 mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$ , or 0.1 to 5 weight% of its hydrate

(d) 1 to 70 weight% of sodium carbonate

These are contained.

The bleaching agent composition characterized by the above-mentioned is provided.

Hereafter, this invention is illustrated in detail.

#### [0010]

A (a) component is a salt of fault carbonic acid and a perboric acid which discharges a hydrogen peroxide in the water in this invention. Preferably it is the sodium salt of fault carbonic acid and a perboric acid.

Most preferably, it is a sodium percarbonate.

#### [0011]

As for the average particle diameter of a (a) component, 100 to 1000 micrometer is preferable, and its 300-500 micrometer is in particular preferable.

As for the particle size and the 1500 micrometer or more particle by which a particle size is less than 50 micrometer, it is preferable that it is less than 10 weight% in a (a) component respectively.

#### [0012]

The sodium percarbonate which is a (a) component makes sodium carbonate and a hydrogen peroxide react in a water-based medium.

を乾燥させるという湿式製法、あるいは乾燥気流中において、炭酸ナトリウム水溶液と、過酸化水素とを噴霧して反応させ、そのまま乾燥する乾式製法などの一般的製法で得られたものを使用し得る。これらの方法で得られる過炭酸ナトリウム結晶粒子中には、種々の目的から反応時、濾別後又は乾燥後に、安定剤として珪酸塩もしくはマグネシウム塩、又は重金属による分解を防ぐために有機キレート剤、リン酸塩、ポリアクリル酸塩を含有してもよい。

**【0013】**

(a) 成分は本発明の組成物中に 20～80 重量%、好ましくは 30～80 重量%、特に好ましくは 30～60 重量%配合される。なお、一般に、過炭酸塩は 13.5 重量%程度、過ホウ酸塩は 15 重量%程度の有効酸素濃度を有する。

**【0014】**

(a) 成分のこの範囲の配合量において十分な漂白力が得られる。

**【0015】**

本発明に用いられる (b) 成分は下記構造

A reaction product is separated by filtration, the wet manufacturing method of drying it, or it sets in a dry air current, sodium carbonate aqueous solution and a hydrogen peroxide are sprayed, and are made to react.

What was obtained by general manufacturing methods, such as a dry-type manufacturing method then dried, can be used.

In the sodium-percarbonate crystal grain obtained by these methods, in order that the filter separation rear stirrup may protect decomposition by a silicate, magnesium salt, or heavy metal from the various objective as a stabilizer to after drying at the time of a reaction, it may contain an organic chelating agent, a phosphate, and a polyacrylate.

**[0013]**

A (a) component is 20 to 80 weight% in the composition of this invention, preferably it is 30 to 80 weight%, most preferably, it is mixed 30 to 60weight%.

Furthermore, generally, a percarbonate has the oxygen concentration of about 13.5 weight%, and a perborate has about 15weight% of effective oxygen concentration.

**[0014]**

Sufficient bleaching power is acquired in the blending quantity of this range of a (a) component.

**[0015]**

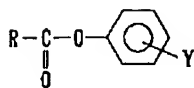
The (b) component used for this invention is the bleaching activator which has the following structure.

【 0 0 1 6 】

[0016]

【化 5】

[FORMULA 5]



【 0 0 1 7 】

[0017]

〔式中、R は炭素数 8 ～ 15 の直鎖アルキル基であり、Y はカルボキシル基もしくはスルホン基又はこれらの塩である。〕を有する漂白活性化剤であり、カルボキシル基もしくはスルホン基の塩としてはナトリウム、カリウムが挙げられる。(b) 成分として特に好ましい化合物は下記構造を有するものである。

[In the Formula, R is a C8-C15 straight alkyl group. Y is a carboxyl group, sulfone groups, or these salts.]

Sodium and potassium are mentioned as a salt of a carboxyl group or a sulfone group.

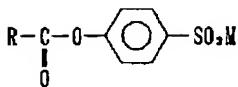
A compound especially preferable as a (b) component has the following structure.

【 0 0 1 8 】

[0018]

【化 6】

[FORMULA 6]



【 0 0 1 9 】

[0019]



〔式中、R は炭素数 11～15、好ましくは 11～13 の直鎖アルキル基あり、M はナトリウム又はカリウムであり、好ましくはナトリウムである。〕

上記一般式において、R の炭素数が 8 未満では、汚れに対する吸着性が低くなり、十分な性能を発揮されない。また R の炭素数が 16 以上では、日本のような低温の洗浄条件では十分な溶解性が得られず、性能が得られない。

[In the Formula, R is a linear alkyl group of C11-C15, preferably C11-13.

M is sodium or potassium. Preferably it is sodium. ]

In above-mentioned General formula, if carbon number of R is less than eight, adsorptivity with respect to a stain becomes low, sufficient property is not demonstrated.

Moreover, carbon number of R is 16 or more, solubility sufficient on low temperature washing conditions like of Japan is not acquired, and efficiency is not obtained.

#### 【0020】

本発明において、(b) 成分の漂白活性化剤の配合量は 0.1 ～ 15 重量%であり、好ましくは 1 ～ 10 重量%、特に好ましくは 2 ～ 5 重量%である。この範囲において良好な漂白力が得られる。

#### [0020]

In this invention, the blending quantity of the bleaching activator of a (b) component is 0.1 to 15 weight%.

Preferably it is 1 to 10 weight%, most preferably, it is 2 to 5 weight%.

Favorable bleaching power is acquired in this range.

#### 【0021】

また、(b) 成分の漂白活性化剤は造粒物として配合されることが好ましく、押出し造粒により製造されるものが最も好ましい。漂白活性化造粒物を構成する成分としては、

(I) 前記構造式で示される漂白活性化剤 20～95 重量%

(II) アニオン性界面活性剤 1 ～ 60 重量%

(III) 1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を有する有機酸及び

#### [0021]

Moreover, as for the bleaching activator of a (b) component, being mixed as a granulation substance is preferable, and what is manufactured by the extrusion granulation is the most preferable.

As the component which comprises a bleaching activated granulation substance, (I) 20 to 95 weight% of bleaching activators shown with said Structural formula

(II) 1 to 60 weight% of anionic surfactants

(III) The organic acid and/or 0.1 to 20 weight% of its salt which has a 2 or more carboxyl group

／又はその塩 0.1～20 重量%  
を含有するものが好ましい。

in one molecule.

That which contains these is preferable.

**【0022】**

ここで、配合されるアニオン性界面活性剤は造粒物自体の溶解性をコントロールするために必要である。アニオン性界面活性剤 (II) の好適な例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸、オレフィンスルホン酸、アルカンスルホン酸、飽和又は不飽和脂肪酸、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、 $\alpha$ -スルフォ脂肪酸の塩が望ましく、特に望ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸である。これらのアルキル鎖長は8～16程度が望ましい。また、アニオン性界面活性剤の配合量は、造粒物中に1～60重量%、好ましくは5～40重量%である。

**[0022]**

At this point, the anionic surfactant mixed is required in order to control the solubility of a granulation-substance itself.

As the suitable example of anionic surfactant (II), salt of an alkyl benzenesulfonic acid, alkyl or alkenyl-ether sulfuric acid, alkyl or alkenyl sulfuric acid, olefin sulfonic acid, alkane sulfonic acid, saturated or unsaturated fatty acid, alkyl or alkenyl-ether carboxylic acid, and (alpha)-sulfone fatty acid is desirable, and especially desirable, they are an alkylbenzene sulfonic acid, an alkyl or an alkenyl-ether sulfuric acid, an alkyl, or an alkenyl sulfuric acid.

As for these alkyl chain lengths, eight to about 16 are desirable.

Moreover, the blending quantity of an anionic surfactant is 1 to 60 weight% in a granulation substance, preferably it is 5 to 40 weight%.

**【0023】**

また、(b)成分の造粒物中に配合される(III)有機酸及び／又はその塩は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有するものであり、これを配合することによって造粒物が弱酸性になることで、有機過酸前駆体の安定性

**[0023]**

Moreover, (III) mixed into the granulation substance of a (b) component An organic acid and/or its salt have a 2 or more carboxyl group in one molecule.

By mixing this, stability of an organic peroxy acid precursor improves because a granulation substance becomes weakly acidic property.

が向上する。

**【0024】**

かかる有機化合物の好適な例としては、ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、等が挙げられ、好ましくはコハク酸、フマル酸、クエン酸等であり、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。特にコハク酸、クエン酸が好ましい。有機化合物の塩(III)の配合量は、造粒物中に0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

**【0025】**

更に、(b)成分の造粒物には、上記の成分(II)、(III)以外にも、分子量1000~100000のポリアクリル酸等のカルボン酸系ポリマー（一部又は全部が塩であってもよい）、バインダーとして分子量2000~20000のポリエチレングリコールまたは非イオン界面活性剤、充填剤として硫酸ナトリウム等の成分を配合してもよい。

**【0026】**

本発明の(c)成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩は0.1重量%の水溶液(20℃)のpHが11以上のアルカリ性を示すもので

**[0024]**

As a suitable example of this organic compound, a diglycolic acid, an oxo disuccinic acid, a carboxymethyl oxy succinic acid, a citric acid, malic acid, an oxalic acid, a succinic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned, preferably they are a succinic acid, a fumaric acid, a citric acid, etc.

A sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned as a salt.

In particular a succinic acid and a citric acid are preferable.

The blending quantity of salt (III) of an organic compound is 0.1 to 20 weight% in a granulation substance, preferably it is 1 to 10 weight%.

**[0025]**

Moreover, in the granulation substance of a (b) component, to except for above-mentioned component (II) and (III), the carboxylic acid group polymers, such as a polyacrylic acid of molecular weight 1000-100000 (a salt is sufficient as one part or all); it may mix components, such as sodium sulfate, as a binder as the polyethyleneglycol of molecular weight 2000-20000 or a non-ion surfactant, and a filler.

**[0026]**

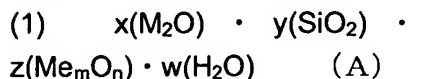
The crystalline alkali-metal silicate of the (c) component of this invention shows pH 11 or more alkalinity of 0.1weight% of aqueous solution (20 degrees C).

あり、該濃度の水溶液 1 リットルの pH を 10 以下 (20°C) にするのに、0.1N の塩酸水溶液を少なくとも 5 ml 以上を要する緩衝性を有するものである。

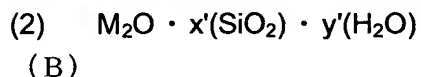
It has the buffer property which requires at least 5 ml or more for 0.1-N hydrochloric acid aqueous solution although pH of 1 liter of aqueous solution of this concentration is made or less into ten (20 degrees C).

## 【0027】

(c) 成分の結晶性アルカリ金属珪酸塩としては、特に、下記一般式 (A)、(B) で表される組成を有するものが好ましい。



[式中、M は周期律表の Ia 族元素を表し、Me は周期律表の IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$  である。]



[式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$  である。]

## [0027]

In particular as a crystalline alkali-metal silicate of a (c) component, following-general-formula (A) and one which has the composition expressed with (B) are preferable.

(1)  $x(M_2O) \cdot y(SiO_2) \cdot z(Me_mO_n) \cdot w(H_2O)$  (A)  
[In the Formula, M expresses a Ia group element of the periodic table, me shows the 1 type, or 2 or more types of combination chosen from the IIa group element, the IIb group element, the IIIa group element, IVa group element, or VIII group element of the periodic table,  $y/x = 0.5-2.6$ ,  $z/x = 0.01-1.0$ ,  $w = 0-20$ , and  $n/m = 0.5-2.0$ .]



[In the Formula, M expresses an alkali metal,  $x' = 1.5-4.0$  and  $y' = 0-20$ .]

## 【0028】

まず、前記(1)の一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩について説明する。

## [0028]

First, the crystalline silicate expressed with General formula (A) of said (1) is illustrated.

## 【0029】

一般式 (A) において、M は周期律表の Ia 族元素から選ばれ、

## [0029]

In General formula (A), m is chosen from Ia group element of a periodic table, Na, K, etc.

la 族元素としては、Na、K 等が挙げられる。これらは単独で或いは例えば  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  とが混合して  $\text{M}_2\text{O}$  成分を構成してもよい。

are mentioned as an la group element.

There are these independently, for example,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  may be mixed and a  $\text{M}_2\text{O}$  component may be comprised.

### 【0030】

Me は周期律表の IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれ、例えば Mg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe 等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくは Mg、Ca である。また、これらは単独で或いは2種以上混合していてもよく、例えば  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等が混合して  $\text{Me}_m\text{O}_n$  成分を構成していてもよい。

### [0030]

Me is chosen from the IIa group element, the IIb group element, the IIIa group element, IVa group element, or VIII group element of a periodic table, for example, Mg, Ca, Zn, Y, Ti, Zr, Fe, etc. are mentioned.

In particular these are not limited.

However, preferably they are Mg and Ca from resources and a concerning safety point of view.

Moreover, it may be separately or in mixture of two or more kinds, for example, these are  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . Etc. may be mixed and the  $\text{Me}_m\text{O}_n$  component may be comprised.

### 【0031】

また、一般式 (A) において、 $y/x$  は 0.5~2.6 であり、好ましくは 1.5~2.2 である。 $y/x$  が 0.5 未満では耐水溶性が不十分であり、ケーキング性、溶解性、洗剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす。また、 $y/x$  が 2.6 を超えると、アルカリ能が低くなり、アルカリ剤として不十分となり、且つイオン交換能も低くなり、イオン交換体としても不十分である。また、一般式 (A) において、 $z/x$  は 0.01~1.0 であり、好ましくは

### [0031]

Moreover, it sets in General formula (A),  $y/x$  is 0.5-2.6.

Preferably it is 1.5-2.2.

If  $y/x$  is less than 0.5, a water-resistant solubility is inadequate.

It has a bad influence on caking property, solubility, and the powder physical property of a detergent composition remarkably.

Moreover,  $y/x$  Alkali ability will become low if 2.6 is exceeded, it becomes inadequate as an alkali chemicals, and ion-exchange ability also becomes low, and it is inadequate also as an ion exchanger.

Moreover, in General formula (A),  $z/x$  is

0.02~0.9 である。  $z/x$  が 0.01-1.0.

0.01 未満では耐水溶性が不十分であり、  $z/x$  が 1.0 を超えるとイオン交換能も低くなり、イオン交換体として不十分である。 $x, y, z$  は前記の  $y/x$  比、  $z/x$  比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。なお、前記のように  $x(M_2O)$  が例えば  $x'(Na_2O) \cdot x''(K_2O)$  となる場合は、 $x$  は  $x'+x''$  となる。このような関係は、 $z(Me_mO_n)$  成分が 2 種以上のものからなる場合における  $z$  においても同様である。また、 $n/m$  は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5、1.0、1.5、2.0 の値から選ばれる。

Preferably it is 0.02-0.9.  
 If  $z/x$  is less than 0.01, a water-resistant solubility is inadequate.

If  $z/x$  exceeds 1.0, ion-exchange ability also becomes low and is inadequate as an ion exchanger.

In particular if  $x$ , and  $y$  and  $z$  are relationships as are shown by the above-mentioned  $y/x$  ratio and the  $z/x$  ratio, they will not be limited.

Furthermore,  $x(M_2O)$  is as mentioned above.

For example,  $x$  becomes  $X'+X''$  when becoming  $X'(Na_2O) \cdot X''(K_2O)^*$ .

Such a relationship is similar also in  $z$  in case a  $z(Me_mO_n)$  component is made of 2 or more types of one.

Moreover,  $n/m$  shows the number of oxygen ions configured in said element, essentially, it is chosen out of the value of 0.5, and 1.0, 1.5 and 2.0.

### 【0032】

一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩は、 $M_2O$ 、 $SiO_2$ 、 $Me_mO_n$  の三成分よりなっている。従って、一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が適宜用いられる。例えば、 $M_2O$  成分、 $Me_mO_n$  成分としては、各々の当該元素の単独或いは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には、例えば  $M_2O$  成

### [0032]

The crystalline silicate expressed with General formula (A) is made of three components of  $M_2O$ ,  $SiO_2$ , and  $Me_mO_n$ .

Therefore, in order to manufacture the crystalline silicate expressed with General formula (A), each component is needed as the raw material.

However, a well-known compound is used suitably, without being limited in particular in this invention.

For example, as a  $M_2O$  component and a  $Me_mO_n$  component, the oxide of individually or the composite of said element of each, a hydroxide, salts, and said element containing

分の原料としては、NaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等が、 $\text{Me}_m\text{O}_n$ 成分の原料としては、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ドロマイト等が挙げられる。 $\text{SiO}_2$ 成分としてはケイ石、カオリン、タルク、熔融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

mineral are used.

Specifically, it is  $\text{M}_2\text{O}$ . As a raw material of a component

NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , etc.

As a raw material of a  $\text{Me}_m\text{O}_n$  component

$\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dolomite, etc. are mentioned.

As a  $\text{SiO}_2$  component, quartz rock, kaoline, a talc, a fused silica, a silicate of soda, etc. are used.

### 【0033】

一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩の調製方法は、目的とする結晶性珪酸塩の  $x, y, z$  の値となるように所定の量比で上記原料成分を混合し、通常 300～1500℃、好ましくは 500～1000℃、更に好ましくは 600～900℃の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が 300℃未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、また 1500℃を超えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常 0.1～24 時間である。このような焼成は通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行なうことができる。

### [0033]

The preparation method of a crystalline silicate expressed with General formula (A) mixes the above-mentioned raw material component by a fixed ratio so that it may become the value of the crystalline silicate  $x, y, z$  made into the objective, usually, 300 - 1500 degrees C, preferably it is 500 - 1000 degrees C, it illustrates the method of more preferably bake-processing and crystallizing in the range of 600-900 (degree c).

In this case, if crystallization is inadequate and it is inferior to a water-resistant solubility, if heating temperature is less than 300 degrees C, and it exceeds 1500 degrees C, it will coarse-particle-ize and ion-exchange ability will deteriorate.

A heat time is normal 0.1 to 24 hours.

Heating furnaces, such as normal, an electric furnace, and a gas furnace, can perform such baking processing.

### 【0034】

このようにして得られた一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩

### [0034]

In this way, the crystalline silicate expressed with obtained General formula (A) shows 11 or

は、0.1重量%水分散液において11以上のpHを示し、該分散液1リットルをpH10以下にするのに0.1Nの塩酸水溶液を5ml以上要する優れたアルカリ能とアルカリ緩衝効果を示す。炭酸ソーダや炭酸カリウムと比較してもアルカリ緩衝効果が優れるものである。

**【0035】**

一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、イオン交換容量として、少なくとも100CaCO<sub>3</sub>mg/g以上、好ましくは200~600CaCO<sub>3</sub>mg/gを有するものであり、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

**【0036】**一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、前記のようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

**【0037】**

一般式(A)で表される結晶性珪酸塩は、その平均粒径が0.1~100μmであることが好ましく、より好ましくは1~60μmである。平均粒径が100μmを超えると、イオン交換の発現速度が遅くなる傾向があり、

more pHs in an aqueous dispersion 0.1weight%, the outstanding alkali ability and the outstanding alkali buffer effect of requiring 5 ml or more of hydrochloric acid aqueous solution of 0.1 N to make 1 liter of this dispersion below into pH10 are shown.

Even if compared with a sodium carbonate or potassium carbonate, the alkali buffer effect is excellent.

**[0035]**

The crystalline silicate expressed with General formula (A) is more than 100CaCO<sub>3</sub>mg/g at least as ion exchange capacity, preferably it has 200 - 600CaCO<sub>3</sub>mg/g.

It is one of the substances which has the ion uptake ability in this invention.

**[0036]**

The crystalline silicate expressed with General formula (A) has alkali ability and the alkali buffer effect as mentioned above, furthermore, since it has ion-exchange ability, the above-mentioned washing conditions can be suitably adjusted by adjusting the blending quantity suitably.

**[0037]**

As for the crystalline silicate expressed with General formula (A), it is preferable that the average particle diameter is 0.1-100 micron, and, more preferably, it is 1-60 micron.

When an average particle diameter exceeds 100 micron, there is a tendency for the expression speed of ion exchange to become slow.



洗浄性の低下を招く。また、0.1  $\mu m$  未満であると比表面積の増大により吸湿性並びに吸  $CO_2$  性が増大し、品質の劣化が著しくなる傾向がある。なお、ここでいう平均粒径とは、粒度分布のメジアン径である。

A decline of a washability is caused.

Moreover, water-absorbent and  $CO_2$  increase that it is under 0.1 micron by increase of a specific surface area, there is a tendency for deterioration of quality to become remarkably. Furthermore, an average particle diameter here is a median size of a particle size distribution.

### 【0038】

このような平均粒径及び粒度分布を有する結晶性珪酸塩は、振動ミル、ハンマーミル、ボールミル、ローラーミル等の粉碎機を用い、粉碎することによって調製することができる。例えば、HB-O 型振動ミル（中央化工機（株）製）にて粉碎することにより、容易に得ることができる。

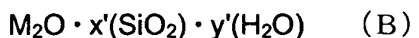
### [0038]

The crystalline silicate which has such an average particle diameter and a particle size distribution can be prepared by grinding using grinders, such as a vibration mill, a hammer mill, a ball mill, and a roller mill.

For example, HB-O By grinding in a type vibration mill (Product made from Chuo Kakouki K.K.) can be obtained easily.

### 【0039】

次に前記(2)の一般式 (B) で表される結晶性珪酸塩について説明する。この結晶性珪酸塩は、一般式 (B)

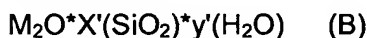


〔式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 4.0$ 、 $y' = 0 \sim 20$  である。〕で表されるものであるが、一般式 (B) 中の  $x'$ 、 $y'$  が  $1.7 \leq x' \leq 2.2$  且つ  $y' = 0$  のものが好ましく、陽イオン交換能が  $100 \sim 400 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$  のものが使用でき、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。一般式 (B) で表さ

### [0039]

Next, the crystalline silicate expressed with General formula (B) of said (2) is illustrated.

This crystalline silicate is expressed in General formula (B).



[In the Formula, M expresses an alkali metal,  $x' = 1.5 \sim 4.0$  and  $y' = 0 \sim 20$ .]

However,

1.7

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO

X'IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 2.2 and one of  $y' = 0$  have the preferable inside of General formula (B)  $x'$ ,  $y'$ , and cation exchange ability is one of the substances which can use  $100 - 400 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$  one and has the ion

れる結晶性珪酸塩は、このようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

**【0040】**

一般式 (B) で表される結晶性珪酸塩は、特開昭 60-227895 号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを 200 ~ 1000℃ で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えば Phys. Chem. Glasses, 7, 127-138 (1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404 (1969) 等に記載されている。また、一般式 (B) で表される結晶性珪酸塩は、例えば、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」( $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。本発明において、一般式 (B) で表される結晶性珪酸塩は、一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩と同様に、平均粒径が 0.1 ~ 100  $\mu$ m であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 60  $\mu$ m である。

**【0041】**

本発明において、前記一般式 (A) で表される結晶性珪酸塩、

uptake ability in this invention.

The crystalline silicate expressed with General formula (B) has alkali ability and the alkali buffer effect in this way, furthermore, since it has ion-exchange ability, the above-mentioned washing conditions can be suitably adjusted by adjusting the blending quantity suitably.

**[0040]**

As for the crystalline silicate expressed with General formula (B), the manufacturing method is described by Unexamined-Japanese-Patent No. 60-227895, generally, it is an amorphous vitrified silicate of soda. It is obtained by bake-processing at 200 - 1000 degrees C, and supposing that it is crystalline.

The detail of a synthesis method is described by Phys. Chem. Glasses, 7, 127-138 (1966), Z. Kristallogr., 129, 396-404 (1969), etc.

Moreover, the crystalline silicate expressed with General formula (B) can obtain one of powder-form and the form of a granule as a brand name "Na-SKS-6" ( $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) for example, from a Hoechst company.

In this invention, the crystalline silicate expressed with General formula (B) is the crystalline silicate and this shape which are expressed with General formula (A), it is preferable that an average particle diameter is 0.1-100 micron, more preferably 1-60 micron.

**[0041]**

In this invention, one or 2 kinds or more each of crystalline silicate expressed with said General

前記一般式 (B) で表される結晶性珪酸塩は、それぞれ単独あるいは2種以上を用いることができる。

formula (A) and crystalline silicate expressed with said General formula (B) can be used.

**【0042】**

なお、上記の結晶性珪酸塩のイオン交換容量は、次のようにして測定されたものである。試料 0.1 g を精秤し、塩化カルシウム水溶液（濃度は  $\text{CaCO}_3$  として 500ppm）100ml 中に加え、25℃で 60 分間攪拌した後、孔サイズ 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター（アドバンテック社、ニトロセルロース製）を用いて濾過を行い、その濾液 10ml 中に含まれる Ca 量を EDTA 滴定により測定する。その値より試料のカルシウムイオン交換容量（カチオン交換容量）を求める。

**[0042]**

Furthermore, the ion exchange capacity of the above-mentioned crystalline silicate was measured as follows.

Sample 0.1 g is accurately weighed, it adds into 100 ml (concentration is 500 ppm as  $\text{CaCO}_3$ ) of calcium chloride aqueous solution, after stirring for 60 minutes at 25 degrees C, it filters using the membrane filter (Advantech Co., Ltd., cellulose nitrate make) of hole size 0.2 micrometer, and Ca amount contained in 10 ml of the filtrate is measured with EDTA titration.

The calcium ion exchange capacity (cation exchange capacity) of a sample is calculated from the value.

**【0043】**

本発明の (c) 成分である結晶性アルカリ金属珪酸塩の平均粒子径は好ましくは 100 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 300 ~ 800  $\mu\text{m}$  である。これらの粒径にするために、1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の結晶性アルカリ金属珪酸塩を造粒物したものをを用いることが溶け残りを防ぐために好ましく、造粒するために、水分、界面活性剤、ポリエチレングリコール及びカルボキシメチルセルロース等のポリマー並びに水ガラス等をバ

**[0043]**

Preferably the average particle diameter of the crystalline alkali-metal silicate which is the (c) component of this invention is 100 to 1000 micrometer, 300-800 micrometer is especially preferable.

In order to make it these particle sizes, preferably in order that using what carried out the granulation substance of the 1 to 50 micrometer crystalline alkali-metal silicate may prevent the melt remainder, in order to granulate, it is most preferable to use a polymer, water glass, etc., such as a water component, a surfactant, polyethyleneglycol, and

インダーとして用いることがも  
っとも好ましい。造粒機として  
は、ハイスピードミキサー、ヘ  
ンシェルミキサー及びローラー  
コンパクターが挙げられる。な  
お本発明の結晶性アルカリ金属  
珪酸塩は実質的に揮発分を含ま  
ないものを用いることが安定性  
の上で好ましい。本発明におい  
て、実質的に揮発分を含まない  
とは 200 °C、1 時間の保存時に  
おける重量変化が 1 重量%以下  
であることを指す。

**【0044】**

本発明における結晶性アルカリ  
金属珪酸塩 (c) の配合量は 0.1  
～ 5 重量%の範囲であり、好ま  
しくもしくは 0.1～4 重量%、  
最も好ましくは 1～3 重量%で  
ある。結晶性アルカリ金属珪酸  
塩造粒物中の結晶性アルカリ金  
属珪酸塩の含有量は、80～100  
重量%であることが好ましく、  
その他成分としては上記バイン  
ダーの他に硫酸ナトリウム等の  
充填剤やその他アルカリ剤等を  
配合してもよい。

**【0045】**

また本発明に用いられる (d)  
成分の炭酸ナトリウムは、通常  
デンス灰と呼ばれているものを  
用いるのが好ましく、また特開  
昭 59-190216 号公報に記載さ  
れた製造方法にて調製されたも

carboxymethylcellulose, as a binder.

As a granulator, a high speed mixer, a Henschel mixer, and a roller compactor are mentioned.

Furthermore, as for the crystalline alkali-metal silicate of this invention, it is preferable on stability to use what does not contain a volatile matter substantially.

In this invention, if a volatile matter is not contained substantially, it will point out that 200 degrees C and the weight change at the time of preservation of 1 hour are 1 weight% or less.

**[0044]**

The blending quantity of crystalline alkali-metal silicate (c) in this invention is in the range of 0.1 to 5weight%.

Preferably it is 0.1 to 4 weight%, most preferably, it is 1 to 3 weight%.

As for content of the crystalline alkali-metal silicate in a crystalline alkali-metal silicate granulation substance, it is preferable that it is 80 to 100 weight%, in addition it may mix fillers, other alkali chemicals, etc. other than the above-mentioned binder, such as sodium sulfate, as a component.

**[0045]**

Moreover, as for the sodium carbonate of the (d) component used for this invention, it is preferable to use what is called the normal dense ash, and what was prepared with the manufacturing method described by Unexamined-Japanese-Patent No. 59-190216

のを用いてもよい。本発明に使用する炭酸ナトリウムは、(c)成分同様、揮発分を実質的に含まないものを用いることが好ましい。炭酸ナトリウムは本発明の組成物中に1~70重量%、好ましくは30~60重量%配合される。

【0046】

## 【発明の実施の形態】

本発明の漂白剤組成物は上記(a)~(d)成分を必須成分として含有するが、これら以外にも通常洗浄剤に配合できる成分を配合することができる。特に、酵素粒子を配合することが好ましく、例えばプロテアーゼである「サビナーゼ」(ノボノルディスク社)及び「API-21」(昭和電工)、リパーゼである「リポラーゼ」(ノボノルディスク社)、セルラーゼである「セルザイム」(ノボノルディスク社)もしくは「ターマミル」(ノボノルディスク社)、等を挙げることができる。また過酸化水素の分解を抑制するために重金属を補足可能なポリカルボン酸、ポリアクリル酸系のポリマー及び有機リン化合物の有機ビルダーを配合することが好ましい。もちろん香料を配合する場合は、香料を構成している成分は漂白剤に対して安定な物質を選択することが

may be used.

Sodium carbonate used for this invention, it is preferable to use what does not contain a volatile matter substantially like a (c) component.

Sodium carbonate is 1 to 70 weight% in the composition of this invention, preferably it is mixed 30 to 60weight%.

[0046]

## [EMBODIMENT of the Invention]

The bleaching agent composition of this invention contains said (a)-(d) component as an essential component.

However, the component which can be mixed with a normal cleaner besides these can be mixed.

Especially, it is preferable to mix an enzyme particle, for example, "Celluzyme" (Novo-Nordisk company) or a "Termamyl" (Novo-Nordisk company) etc. which is the "Lipolase" (Novo-Nordisk company) and cellulase which are the "Savinase" (Novo-Nordisk company) which is protease and "API-21" (Showa Denko), and lipase can be mentioned.

Moreover, in order to suppress disassembly of a hydrogen peroxide, it is preferable to mix the polymer of the poly carboxylic acid which can supplement with heavy metal, and a polyacrylic-acid group, and the organic builder of an organic phosphorus compound.

When mixing a fragrance, of course, as for the component which comprises the fragrance, it is preferable to choose a stable substance to a

好ましい。その他必要により、  
 p-トルエンスルホン酸ナトリ  
 ウム、キシレンスルホン酸ナト  
 リウム、アルケニルコハク酸ナ  
 トリウム及び尿素等の可溶化  
 剤、粘土等の懸濁剤、研磨剤、  
 顔料、染料等の任意の成分を配  
 合することができる。

bleaching agent.

In addition, desired components, such as  
 suspension agents, such as solubilizers, such  
 as p-toluenesulfonic acid sodium, a xylene  
 sodium sulphonate, alkenyl sodium succinate,  
 and urea, and clay, an abrasive, paints, and a  
 color, can be mixed if necessary.

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明をより  
 詳細に説明するが、本発明はこ  
 れらの実施例に限定されるもの  
 ではない。

#### 【0048】

##### 実施例 1

(1) 漂白活性化剤の合成  
 合成例(1)＜漂白活性化剤 a の  
 合成＞  
 予め脱水を行った p-フェノー  
 ルスルホン酸ナトリウム 100  
 g (0.46mol) をジメチルホルム  
 アミド(DMF)300 g 中に分散さ  
 せ、メカニカルスターラーで攪  
 拌しながらラウリン酸クロリド  
 を 50℃、30 分かけて滴下し、  
 滴下終了後、3 時間熟成反応を  
 行う。DMF を減圧下(0.5～  
 1mmHg)、100℃で留去し、ア  
 セトン洗浄後、水／アセトン(1  
 ／1・モル比)溶媒中で再結晶  
 を行い、下記構造の漂白活性化  
 剤 a を得た (収率 85%)。

#### [0047]

##### [EXAMPLES]

An Example illustrates this invention in more  
 detail below.

However, this invention is not limited to these  
 Examples.

#### [0048]

##### Example 1

##### (1) Synthesis of a bleaching activator

##### Synthesis-example (1)

##### < Synthesis of bleaching activator a ] >

100g (0.46 mols) of p- sodium phenolsulfonate  
 which dehydrated beforehand is made to  
 disperse inside dimethylformamide (DMF) 300g  
 50 degrees C of laurin acid chlorides are added  
 dropwise over 30 minutes, stirring with a  
 mechanical stirrer, after completion of dripping,  
 a ripening reaction is performed for 3 hours.  
 DMF is distilled under reduced pressure (0.5-1  
 mmHg) and 100 degrees C, it recrystallizes in  
 water / acetone (1/1\* molar ratio) solvent after  
 washing with acetone, and the bleaching  
 activator a of the following structure was  
 obtained (85 % of yields).

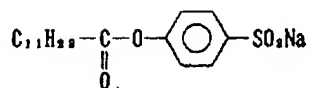
【 0 0 4 9 】

[0049]

【 化 7 】

[FORMULA 7]

漂白活性化剤 a



Bleaching activator

【 0 0 5 0 】

[0050]

合成例(2)

Synthesis example (2)

&lt;漂白活性化剤 b の合成&gt;

&lt;A synthesis of the bleaching activator b&gt;

合成例(1)において、ラウリン酸クロリドに替えてミリスチン酸クロリドを使用し、それ以外は同様にして下記構造の漂白活性化剤 b を得た (収率 75%)。

In synthesis example (1), it changes to a laurin acid chloride and a myristic acid chloride is used.

Other than that obtained the bleaching activator b of the following structure similarly (75 % of yields).

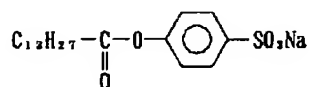
【 0 0 5 1 】

[0051]

【 化 8 】

[FORMULA 8]

漂白活性化剤 b



Bleaching activator

【 0 0 5 2 】

[0052]

合成例(3) <漂白活性化剤 c の合成>

Synthesis example (3)

&lt;Synthesis of the bleaching activator c&gt;

合成例(1)において、p-フェノールスルホン酸ナトリウムに替

In synthesis example (1), it changes to p-sodium phenolsulfonate and o-phenolic-acid

えて  $\alpha$ -フェノールカルボン酸 sodium dehydration soft object is used, other than that obtained the bleaching activator c of the following structure similarly (50 % of yields).

ナトリウム脱水和物を使用し、  
 それ以外は同様にして下記構造  
 の漂白活性化剤 c を得た (収率  
 50%)。

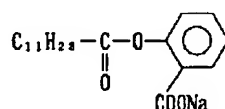
【 0 0 5 3 】

[0053]

【化 9】

[FORMULA 9]

漂白活性化剤 c



Bleaching activator

【 0 0 5 4 】

[0054]

合成例(4) <漂白活性化剤 d の  
 合成>

Synthesis example (4)

&lt;Synthesis of the bleaching activator d&gt;

合成例(1)において、ラウリン酸  
 クロリドに替えてオクタン酸ク  
 ロリドを使用し、それ以外は同  
 様にして下記構造の漂白活性化  
 剤 d を得た (収率 85%)。

In synthesis example (1), it changes to a laurin  
 acid chloride and an octane acid chloride is  
 used, other than that obtained the bleaching  
 activator d of the following structure similarly  
 (85 % of yields).

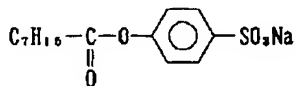
【 0 0 5 5 】

[0055]

【化 1 0】

[FORMULA 10]

漂白活性化剤 d



Bleaching activator



## 【0056】

(2) 漂白活性化剤の造粒  
 試験 No.1～14、18、19 についてはハイスピードミキサー〔深江工業(株)製〕に漂白活性化剤 a～c を 70 重量部、アルキル(直鎖、炭素数 12、13、14) ベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 重量部、アルキル(直鎖、炭素数 12～16) 硫酸ナトリウム 8 重量部及びコハク酸 2 重量部を加え、混合、昇温し、平均分子量 6000 のポリエチレングリコール 10 重量部を添加し、ジャケット温度が 70℃になった時点で押出し造粒機(不二パウダル社製、ペレッターブル)によって、孔径 800 μm のスクリーンを通して押出し、圧密成形を行った。押出した造粒物は振動冷却機(不二パウダル社製、パイプロ・フロードライヤー)にて冷却し、整粒機(不二パウダル社製、ナイフカッター)にて粉碎した。得られた解砕物を分級機(徳寿製作所、寿型振動ふるい)により分級し粒子径 400 ± 100 μm に整えた。試験 No.15、16、17 についても配合比率以外は上記と同様にして造粒を行った。

## 【0057】

(3) 結晶性アルカリ金属珪酸塩の調製  
 2 号珪酸ナトリウム ( $\text{SiO}_2$  /

## [0056]

(2) The granulation of a bleaching activator  
 Test No.1-14, 18, 19, in a high speed mixer [product made from Fukae Industry]  
 70 weight-parts of bleaching activator a-c, 10 weight-parts of alkyl (linear, C12, 13, 14) benzenesulfonic-acid sodium, 8 weight-parts of alkyl (linear, C12-C16) sodium sulfate  
 And  
 2 weight-parts of succinic acids  
 Are added, mixed and temperature raised, 10 weight-parts of polyethyleneglycol of a mean molecular weight 6000 are added, it extrudes, when jacket temperature becomes 70 degrees C, and with a granulator (Peerless-powder company make, pelleter bull), it extrudes through the screen of pore-size 800 micrometer, the compaction was formed.  
 The granulation substance which extruded is cooled with a vibration chiller (Peerless-powder company make, vibro \* flow dryer), it ground in the particle-size-regulation machine (Peerless-powder company make, knife cutter).  
 The pulverization thing which might be obtained was classified with the classifier (Naruhisa factory, Hisa type vibrating strainer), and was prepared to particle-diameter 400 +/-100 micrometer.  
 The granulation was performed also about test No. 15, and 16 and 17 in the same manner as above except the blending ratio.

## [0057]

(3) Manufacture of a crystalline alkali-metal silicate  
 8.5 weight-parts of potassium hydroxide and

Na<sub>2</sub>O=2.5 ) 1000 重量部に水酸化ナトリウム 55.9 重量部及び水酸化カリウム 8.5 重量部を加え、ホモミキサーにより攪拌を行い、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを溶解した。ここに、微分散した無水炭酸カルシウム 5.23 重量部及び硝酸マグネシウム 6 水塩 0.13 重量部を加え、ホモミキサーを用いて攪拌した。混合物をニッケル製るつぼに適量とり、700 °C の温度で空气中 1 時間焼成し、冷却後得られた焼成体を粉砕して、本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 A を得た。これと同様にして、表 1 に示す組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 B ~ F を得た。

55.9 weight-parts of sodium hydroxide were added to 1000 weight-parts (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O= 2.5) of No. 2 specific silicates, the homo mixer performed stirring, and sodium hydroxide and potassium hydroxide were dissolved.

0.13 weight-parts of magnesium-nitrate hexahydrates and 5.23 weight-parts of carbonic-anhydride calcium which microdispersed were added at this point, and stirring was carried out using the homo mixer.

A suitable quantity is taken to the crucible made from nickel, and a mixture is bake-processed in air at the temperature of 700 (degree c) for 1 hour, the baked object obtained after cooling is ground, crystalline alkali-metal silicate A in this invention was obtained.

It is made to be the same as that of this, crystalline alkali-metal silicate B-F of the composition shown to Table 1 was obtained.

【 0 0 5 8 】

[0058]

【表 1】

[TABLE 1]

		一般式 (A) 中の構造							イオン交換容量 (mgCaCO <sub>3</sub> /g)
		Me <sub>2</sub> O	K/Na	y/x	Me <sub>2</sub> O	z/x	Mg/Ca	w	
結晶性アルカリ金属ケイ酸塩	A	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	0.03	1.8	CaO, MgO	0.02	0.01	0	305
	B	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	2.50	1.6	CaO, MgO	0.10	1.25	0	311
	C	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	0.75	1.7	CaO, MgO	0.50	0.03	0	345
	D	Na <sub>2</sub> O	—	1.5	CaO	0.2	—	0	303
	E	K <sub>2</sub> O	—	1	CaO	0.1	—	0	450
	F	Na <sub>2</sub> O	—	1	CaO	4.1	—	0	85

Structure in General formula (A), Horizontal Heading:  
 Ion exchange capacity (mgCaCO<sub>3</sub>/g)

Column:

Crystalline alkali-metal silicate

Metal silicate

**【 0 0 5 9 】**

(4) 結晶性アルカリ金属珪酸塩の造粒

結晶性アルカリ金属珪酸塩をバインダーとして水を用いローラーコンパクターにておよそ 400  $\mu$ m の粒子に造粒した後、乾燥したものを用いた。得られた造粒物の 200  $^{\circ}$ C、1 時間保存時の重量変化は 1 重量%以内であった。

**[0059]**

(4) The granulation of a crystalline alkali-metal silicate

Dry one was used after granulating to the particle of about 400 micrometer with a roller compactor using water by using a crystalline alkali-metal silicate as a binder.

200 (degree c) of the obtained granulation substance and the weight change at the time of 1-hour preservation were less than 1 weight%.

**【 0 0 6 0 】**

(5) 漂白剤組成物の調製  
上記で得られた漂白活性化剤造粒物、結晶性アルカリ金属珪酸塩造粒物、炭酸ナトリウム及び酵素を表 2～4 に示された配合比でドライブレンドした後、更に粉末状のポリアクリル酸ナトリウム、ソカラン CP-5 [アクリル酸-マレイン酸共重合体、平均分子量 70000、BASF 社製] を添加し、粒子が崩れないように攪拌することで漂白剤組成物を得る。なお、過炭酸ナトリウムは平均粒子径が 350  $\mu$ m のものを使用し、粒径 125  $\mu$ m 以下及び 700  $\mu$ m 以上の粒子を除去したものを用いた。また炭酸ナトリウムは重灰を使用

**[0060]**

(5) Manufacture of a bleaching agent composition

After carrying out the dry blend of the bleaching activator granulation substance obtained above, a crystalline alkali-metal silicate granulation substance, sodium carbonate, and the enzyme with the compounding ratio shown by Table 2-4, a still more nearly powder-form sodium polyacrylate and Sokalan CP-5 [the acrylic acid-maleic-acid copolymer, mean molecular weight 70000, and BASF A.G. make] are added, a bleaching agent composition is obtained by carrying out stirring so that a particle may not collapse.

Furthermore, a sodium percarbonate uses that whose average particle diameter is 350 micrometer, what removed the particle below particle-size 125 micrometer and more than 700

した〔平均粒子径 350  $\mu$  m (JIS Z8801)、嵩密度 1.1 g/ml〕。尚、表 2～4 中、試験 No. に○をつけたものは比較品である。

micrometer was used.

Moreover, sodium carbonate used dense ash.

[Average-particle-diameter 350 micrometer (JIS Z8801), 1.1 g/ml of bulk densities]

In addition, it is the comparison item which attached CIRCLE to test No. in Table 2- 4.

**【0061】**

(6) 試験布の調製方法

市販のケチャップ 200 g を細かい目のふるいでろ過する。ろ過したケチャップはケチャップ 100 g に対して交換水 50 g を加え、良く攪拌する。予め前処理を施した木綿布（金巾 2003 布、洗濯機にて流水濯ぎ 5 回）を 10cm×10cm に切り、1 枚の木綿布にろ過・希釈したケチャップ 1 g をのせ、均一になるようによく延ばす。その布を 1 日乾燥させる。

**[0061]**

(6) The preparation method of a test cloth

Commercial catsup 200g is filtered with the sieve of a fine mesh.

The catsup which filtered adds 50g of exchange water to catsup 100g, and stirs it well.

The tree cotton fabric (calico 2003 cloth and a washing machine a running water five rinse) which pretreated beforehand is cut to 10 cm \* 10 cm, and catsup 1g which filtered \* diluted is put on one sheet of tree cotton fabric, and it often extends so that it may become uniform.

The cloth will be dried for one day.

**【0062】**

(7) 洗浄漂白実験

表 2～4 に示した組成の洗浄剤組成物を調製し、0.5 % の濃度の漂白浴を作成する。この際温度は 35℃一定で評価を行う。漂白浴に、先ほどのケチャップ汚染布を各 5 枚ずつ入れ、5 分おきに良くかき混ぜる。漂白時間は 1 時間とする。1 時間後、汚染布を取り出し、流水にて 1 分間濯ぎ、プレス乾燥を行う。その後下記の式にて、洗浄漂白率

**[0062]**

(7) Washing bleaching experiment

The cleaner composition of the composition shown to Table 2- 4 is prepared, and the bleaching bath of 0.5% of concentration is made.

In this case, temperature evaluates by being fixed 35 degrees C.

Every five catsup stained cloths each like the point are put into a bleaching bath, it stirs well every 5 minutes.

Bleaching time is made into 1 hour.

A stained cloth is taken out 1 hour after, it rinses

を算出した。結果を表 2 ～ 4 に示す。

for 1 minute with a running water, and a press is dried.

After that in the following formula, the washing bleaching rate was computed.

A result is shown to Table 2- 4.

【 0 0 6 3 】

[0063]

【数 1】

[EQUATION 1]

$$\text{漂白洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の布の反射率} - \text{洗浄前の汚染布の反射率}}{\text{前処理後の布の反射率} - \text{洗浄前の汚染布の反射率}} \times 100$$

Bleaching washing percentage (%) = (Reflectance ratio of the cloth after washing - Reflectance ratio of the stained cloth before washing) / (Reflectance ratio of the cloth after a pretreatment - Reflectance ratio of the stained cloth before washing)

【 0 0 6 4 】

[0064]

反射率は自記色彩計（島津製作所製）にて波長 460nm にて測定。

Refractance ratio was measured in wavelength 460 nm with the self-record colorimeter (made by Shimadzu).

【 0 0 6 5 】

[0065]

【表 2】

[TABLE 2]

試験 No		1	2	3	4	5	⑥	7
配 合 成 分 (重量%)	過炭酸ナトリウム		40	40	40	40	40	40
	結晶性アルカリ金属珪酸塩	A	3					
		B		3				
		C			3			
		D				3		
		E					3	
		F						3
		SKS-6 *1						3
	漂白活性化剤	a	7	7	7	7	7	7
		b						
		c						
		d						
		e *2						
	漂白活性化剤造粒物							
	コハク酸		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	アルキルベンゼンスルホン酸Na *3		1	1	1	1	1	1
	PEG *4		1	1	1	1	1	1
	アルキル硫酸Na *5		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	ポリアクリル酸Na		1	1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 *6		1	1	1	1	1	1
	酵素 *7		1	1	1	1	1	1
	計		100	100	100	100	100	100
	洗浄率 (%)		65	59	62	68	62	35
								62

Top cell: Test No.

From left to right and top to bottom:

Blending component (weight%) {Sodium percarbonate, Crystalline alkali-metal silicate, Bleaching activator granulation substance [Bleaching activator, Succinic acid, Alkyl benzenesulfonic-acid Na\*3, PEG\*4, Alkyl-sulfuric-acid Na\*5], Sodium carbonate, Polyacrylic-acid Na, Solacan CP- 5\*6, Enzyme \*7, Total}, Washing percentage (%)

19<sup>th</sup> row from top: Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance

【 0 0 6 6 】

[0066]

【表 3】

[TABLE 3]

試験 №			8	9	⑩	⑪	12	13	14
配 合 成 分  (重量%)	過炭酸ナトリウム		40	40	40	40	40	40	40
	結晶性アルカリ金属珪酸塩	A							
		B							
		C							
		D							
		E							
		F							
	SKS-6 *1		3	3	3	3	0.1	5	0
	漂白活性化剤	a					7	7	7
		b	7						
		c		7					
		d			7				
		e *2				7			
	コハク酸		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	アルキルベンゼン スルホン酸Na *3		1	1	1	1	1	1	1
	PEG *4		1	1	1	1	1	1	1
	アルキル硫酸Na *5		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	ポリアクリル酸Na		1	1	1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 *6		1	1	1	1	1	1	1
	酵 素 *7		1	1	1	1	1	1	1
	計		100	100	100	100	100	100	100
	洗 浄 率 (%)		67	63	38	34	55	72	28

Top cell: Test No.

From left to right and top to bottom:

Blending component (weight%) {Sodium percarbonate, Crystalline alkali-metal silicate, Bleaching activator granulation substance [Bleaching activator, Succinic acid, Alkyl benzenesulfonic-acid Na\*3, PEG\*4, Alkyl-sulfuric-acid Na\*5], Sodium carbonate, Polyacrylic-acid Na, Solacan CP- 5\*6, Enzyme \*7, Total}, Washing

percentage (%)

19<sup>th</sup> row from top: Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance

【 0 0 6 7 】

[0067]

【表 4】

[TABLE 4]

試 験 No.		15	16	17	18	19
配 合 成 分 (重量%)	過炭酸ナトリウム	40	40	40	1	60
	結晶性 アルカリ 金属珪酸塩	A				
		B				
		C				
		D				
		E				
		F				
	SKS-6 <sup>*1</sup>	3	3	3	3	3
	漂白活性化剤	a	1	0	10	7
		b				
		c				
		d				
		e <sup>*2</sup>				
	コハク酸	0.1	0.2	0.1		
	アルキルベンゼン スルホン酸Na <sup>*3</sup>	0.5	8	1	1	1
	PEG <sup>*4</sup>	0.2	1	1	1	1
	アルキル硫酸Na <sup>*5</sup>	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	炭酸ナトリウム	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	ポリアクリル酸Na	1	1	1	1	1
	ソカランCP-5 <sup>*6</sup>	1	1	1	1	1
	酵 素 <sup>*7</sup>	1	1	1	1	1
	計	100	100	100	100	100
	洗 浄 率 (%)	55	27	68	24	68

Top cell: Test No.



From left to right and top to bottom:

Blending component (weight%) {Sodium percarbonate, Crystalline alkali-metal silicate, Bleaching activator granulation substance [Bleaching activator, Succinic acid, Alkyl benzenesulfonic-acid Na\*3, PEG\*4, Alkyl-sulfuric-acid Na\*5], Sodium carbonate, Polyacrylic-acid Na, Solacan CP- 5\*6, Enzyme \*7, Total}, Washing percentage (%)

19<sup>th</sup> row from top: Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance, Balance

**【 0 0 6 8 】**

(注)

\* 1 : 一般式  $M_2O \cdot 2SiO_2$  で示される  $\delta$  相の層状ケイ酸ナトリウム、イオン交換容量 224  $CaCO_3$  mg/g、ヘキスト社の商品名

\* 2 : TAED (テトラアセチルエチレンジアミン)

\* 3 : アルキル (直鎖、炭素数 12、13、14) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

\* 4 : 平均分子量 6000

\* 5 : アルキル (直鎖、炭素数 12~16) 硫酸ナトリウム

\* 6 : アクリル酸-マレイン酸共重合体、平均分子量 70000、BASF 社製

\* 7 : プロテアーゼとしてサビナーゼ 12.0TW (ノボノルディスク社製) とアミラーゼとしてターマミル 60T (ノボノルディスク社製) を 1 : 1 で混合した

**[0068]**

(Note)

\*1: The brand name of the layered sodium silicate of the delta phase shown by General formula  $M_2O \cdot 2SiO_2$ , ion-exchange-capacity 224  $CaCO_3$ mg/g, and a Hoechst company

\*2: TAED (tetra acetyl ethylenediamine)

\*3: Alkyl (linear, C12, 13, 14) benzenesulfonic-acid sodium

\*4: Mean molecular weight 6000

\*5: Alkyl (linear, C12-C16) sodium sulfate

\*6: The acrylic acid-maleic-acid copolymer, a mean molecular weight 70000, and BASF A.G. make

\*7: What mixed Termamyl 60T (made by a Novo-Nordisk company) by 1:1 as Savinase 12.0TW (made by a Novo-Nordisk company), and amylase as protease.

JP10-110194-A



もの

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)